



特許庁

特 許 願 46

昭和 50 年 3 月 26 日

特許庁長官殿

発 明 の 名 称 フッ素含有廃液からのフッ化カルシウム回収法

発 明 者

茨城県日立市幸町3丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究所内

西村 成 興

(代表 3 名)

特許出願人

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社日立製作所

代表者 吉 山 博 吉

代 理 人

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社日立製作所内

電話東京 270-2111 (大代表)

代理人 高橋 明

明 細 書

発 明 の 名 称 フッ素含有廃液からのフッ化カルシウム回収法

特許請求の範囲

廃液中にカルシウム化合物(石灰石、消石灰等)を添加し、 $\text{pH}=2\sim3$ にて、フッ化カルシウムのみを選択的に沈殿させるフッ素含有廃液からのフッ化カルシウム回収法。

発明の詳細な説明

本発明は、廃水処理装置に係り、特に有害物質であるフッ素の回収に関する。

フッ素を含有する廃液の処理は、従来より消石灰又は石灰石等のカルシウム化合物により、フッ素をフッ化カルシウム(CaF_2)として沈殿分離することによりなされてきた。しかし廃液中にフッ素と同時にカルシウムと難溶性塩を生成する物質を含む場合には、フッ化カルシウムと同時にそれら難溶性カルシウム塩類が析出し、得られた沈殿中のフッ化カルシウム含量は低いものとなっている。またフッ化カルシウムはきわめて難溶性であ

①特開昭 51-110498

④公開日 昭51.(1976) 9.30

②特願昭 40-24444

②出願日 昭50.(1975) 3.26

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 6P40 41

7200 41

6147 4A

6462 56

⑤日本分類

1F E22

1F7A21

P1 CP2

1F API

⑤ Int.Cl²

C01F 11/22

C02C 4/024

C01B 24/22

るため、添加した石灰石、消石灰等の粒子上に被膜を形成し、未反応物が残存し、スラッジ中のフッ化カルシウム含量は低くなる。さらに消石灰で処理した場合、前述した被膜形成問題が生じるため過剰の消石灰を添加している。以上により処理pHは上昇し、廃液中に存在する重金属類も水酸化物等として沈殿析出し、得られたスラッジ中のフッ化カルシウム含量を下げ、スラッジは有効利用できずしてざるを得なかつた。

本発明は処理pHを下げることであり、廃液中のフッ素のみをフッ化カルシウム(CaF_2)として回収することにある。

本発明の要点はフッ素を含有する廃液中にカルシウム化合物(消石灰、石膏、石灰石、塩化カルシウム等)を添加し、フッ素をフッ化カルシウムとして回収する場合に、前述の如く、廃液中にカルシウムイオンと反応して難溶性塩を作る物質(リン酸等)を含む時は、通常の $\text{pH}\geq 7$ の処理では生成したスラッジ中に、それらのものが共存してくる。各重金属イオンのpHによる溶解度の差

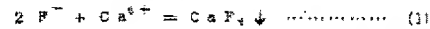
化を第1図に示した。そのため処理pHを下げ、金属の析出とリン酸カルシウムの析出をさまたげ、高純度のフッ化カルシウムスラッジを生成させることである。

本発明を実施する際のフローの例を第2図(A)、(B)に示した。

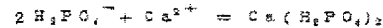
反応は固分、連続式どちらも可能であるが、固分操作で説明を加える。(A)においては、廃液貯槽1からリン酸等を含有する濃厚フッ酸含有廃液を反応槽2に入れ、処理槽4から石灰石等のカルシウム化合物を添加し、pH調節計5と調節弁6により反応槽のpHをpH=2~3の範囲におさえる30~60秒程度の攪拌反応後、脱水機3に導びきCaF₂スラッジ8を回収する。(B)においては、発生する反応熱の除去、反応槽2の材料強度等を考慮することにより、反応槽2で、石灰等のスラリー中に廃液を添加し、所定のpHに調節する。以下は(A)の方式と同様である。

反応槽内においてはフッ素はカルシウムイオンと(1)式の如くに反応してフッ化カルシウムとなる。

また共存するリン酸は(2)式の如くに反応してリン酸



=水素カルシウムとなるが、この塩の溶解度は極めて小さいため、スラッジとして析出せず溶液中に残存する。また第1図に示した如く、重金屬



イオンもこのpH範囲においては、ほとんど水酸化物等として沈殿してくることはなく、廃液中のフッ酸だけがフッ化カルシウムとして析出する。

次に具体的実施例を示す。

(1) 第2図(A)において、廃液貯槽1に供給されたフッ酸5000ppm、リン酸5000ppm、硝酸20000ppmの廃液100ℓを反応槽2に送り、石灰石(CaCO₃ 98%)を添加して30分攪拌し、生成したスラリーを遠心分離機により固液分離した。フッ酸、リン酸の除去率およびスラッジ中のフッ化カルシウム含量とpHとの関係を第3図に示した。図よりpH>3になると、リン酸の除去率が急激に増大し、スラッジ中のCaF₂含量が低下する。またpH<2になると、フッ酸

の除去率が低下し、残留フッ酸濃度が数百ppmとなる。そのため最適処理pHは2~3である。

(2) 第2図(B)において、廃液貯槽1に供給されたフッ酸2wt%、リン酸1wt%、硝酸5wt%の廃液100ℓを20wt%の炭カルスラリー50ℓの中に添加し、30分攪拌した所、pH=2.9となつた。フィルタープレスにより脱水後、乾燥しスラッジを分析してスラッジ中のフッ化カルシウム含量を求めた所83wt%であつた。天然の螢石(CaF₂)が純度70~80%であることを考えれば非常に純度が高く、有効利用できるものと考えられる。

(3) 第2項と同様の廃液をpH=2.5で処理した時、脱水、乾燥後のスラッジ中のフッ化カルシウム含量は91wt%であつた。

本発明による効果として次の項目があげられる。

(1) 従来法においては、廃液処分していたスラッジをフッ化カルシウムスラッジとして有効利用可能な純度まで上昇できる。

(2) 広範囲なフッ素含有廃液に対して適応できる

フッ化カルシウムの回収法を確立した。

(3) 処理剤として石灰石(CaCO₃)を用いた場合反応により発生するCO₂ガスを攪拌機有効利用することができる。

図面の簡単な説明

第1図は各種金属イオンのpHによる溶解度の変化を示す図、第2図(A)、(B)は本発明を実施する際のフローを示した図、第3図はpHによるフッ酸、リン酸の除去率の関係と、スラッジ中のフッ化カルシウム純度の関係を示した線図である。

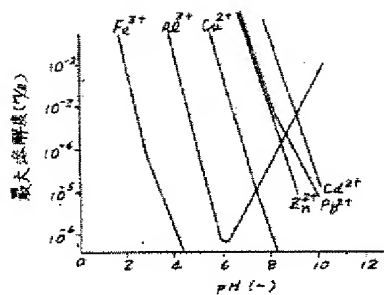
符 号 の 説 明

- | | |
|---|-----------------------|
| 1 | 廃液貯槽 |
| 2 | 反応槽 |
| 3 | 脱水機 |
| 4 | 処理剤槽 |
| 5 | pH調節計 |
| 6 | pH調節弁 |
| 7 | 処理水 |
| 8 | CaF ₂ スラッジ |

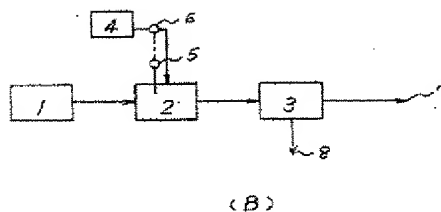
代理人 井澤士



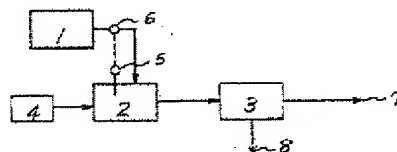
第 1 図



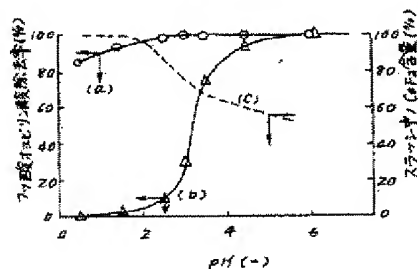
第 2 図 特開 昭51-110498 (3)
(A)



(B)



第 3 図



添附書類の目録

(1) 明 示 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 表 紙	1 通
(4) 技術的説明書	1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

発 明 者 茨城県日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号
株式会社 日立製作所 日立研究所内
代表者 佐 賀 俊 雄

住 所 同上

氏 名 大 谷 研 二

住 所 同上

氏 名 吉 川 裕 一